

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭64-11141

⑤ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和64年(1989)1月13日

C 08 J 9/28

8517-4F

B 29 C 67/20

Z-8517-4F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑬ 発明の名称 親水性高分子多孔体の製法

⑭ 特 願 昭62-166603

⑮ 出 願 昭62(1987)7月3日

⑯ 発 明 者 早 出 武 静岡県富士宮市大中里851-4

⑰ 発 明 者 藤 本 敏 夫 静岡県富士宮市大中里11

⑱ 出 願 人 ニッピコラーゲン工業 東京都足立区千住緑町1-1-1  
株式会社

⑲ 代 理 人 弁理士 湯 浅 恭 三 外4名

## 明 細 書

## 1. 【発明の名称】

親水性高分子多孔体の製法

## 2. 【特許請求の範囲】

1) 親水性高分子水性液を用いて凍結乾燥法により多孔体を得る方法に於いて、該水性液に界面活性剤を添加し凍結乾燥する事を特徴とする、親水性高分子多孔体を製造する方法。

2) 界面活性剤の添加量を親水性高分子の乾燥重量に対して0.1~100%の範囲内に於いて適宜に選択する事により、任意の細孔径を有する多孔体を製造する事が出来る事を特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。

## 3. 【発明の詳細な説明】

## 産業上の利用分野

本発明は親水性高分子材料の水溶液、水性懸濁液、又はそれらの混合物(以下、水性液という)に界面活性剤の適量を添加して凍結乾燥する方法に関し、更に詳細には、この界面活性剤の添加量を選ぶ事により得られる高分子多孔体成品の細孔

径を任意に調整する事が可能で、且つ細孔の生成方向が試料の厚み方向に対してほぼ平行な細孔を有する多孔体を製造する方法に関する。

本発明により得られる多孔性は、通気性、吸水性、吸着性、柔軟性、弾力性に富み、タバコフィルター、フィルター、創傷被覆剤、バック材、止血剤、医薬品運搬体、生理用品、疑似釣餌等の用途に供する事が出来る。

## 従来の技術

凍結乾燥の技術は今や食品工業、医薬品製造業等の各分野に於いて広範囲に用いられており、素材の品質を変える事なく乾燥し長期保存を可能とし、且つ使用に当っては速やかに元の状態に復元する事が可能な物品を製造する事を目的としたものが殆どである。この場合凍結する時の温度、速度等の条件により含まれる水の凍結状態、例えば氷結晶の大きさや、氷結晶の成長速度が遅く且つ不揃いである為に細胞破壊が発生したり、水により復元させる時不均一を生ずる事等が見られる。

又、日本に古来より存在する凍豆腐、寒天、凍

餅等の凍結乾燥技術は、氷点下の比較的高温域に於いて時間をかけて凍結と乾燥を繰り返して前記多孔体食品を得る優れた方法であるが、細孔径が非常に大きい。

親水性高分子水性液から該多孔体を凍結乾燥法により製造する場合にも同様な事が起こり特に多孔体の厚みが10mm以上のものを得ようとする場合には氷結晶の大きさが数乃至数十cmにも及び、且つ氷結晶の成長方向が不揃いである為、出来た成品の細孔径、細孔の方向が不揃い且つ不均一となり通気性、吸水性、弾力性等の点で好ましいものが得られなかった。

#### 発明が解決しようとする問題点

親水性高分子の水溶液又は、均一な水性懸濁液又はこれらの混合液を凍結乾燥法により乾燥する場合、得られる成品の細孔の大きさ及び、形状は凍結する時に生じる氷結晶の大きさ及び形状により決定されるが、例えば凍結温度を低く、且つ凍結速度を大きくする目的で液体窒素を用いて急速凍結させたものは均一且つ小さい氷結晶が生じ、

#### 問題を解決する為の手段

以上の諸問題点に鑑み検討を重ねた結果、親水性高分子水性液に界面活性剤を添加し凍結乾燥する事で細孔径及び細孔の方向を均一にする事が可能である事が判明し本発明を完成するに至った。

本発明の原料として使用する親水性高分子材料としてはカゼイン、ゼラチン、コラーゲン、アルブミン、フィブリン、ケラチン、フィブリン、グルテン等の蛋白質；セルロース、澱粉、寒天、カラギーナン、コンニャクマンナン、アルギン酸ナトリウム、カルボキシメチルセルロースナトリウム、メチルセルロース、セルロース硫酸エステル、コンドロイチン硫酸、ヒアルロン<sup>キチン、キト酸</sup>酸等の多糖類；のような天然高分子材料、およびポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリグルタミン酸、ポリエチレンジイミン、その他のアニオン系、カチオン系、ノニオン系及び両性イオン系高分子物質のような合成高分子材料が使用できる。また、これら高分子材料を2種以上組合わせて使用する事もできる。

これを凍結乾燥した場合には、かなり細かな均一な細孔径のものが得られる。しかしながらこの方法では試料の厚みには限界が有る。又、徐冷により過冷却状態を起こし、次いで瞬間凍結させた場合には、一度生じた氷結晶の内の小さな結晶の一部は結晶化の際の潜熱により融解し、再結晶過程に於いて残った氷結晶を幾分大きくする。しかし、この時大きく生長した氷結晶は、独立結晶となる為に乾燥した成品の細孔は独立気泡になってしまう。

又、純粋な高分子水溶液以外の繊維分散液の如くミクロ的には不均一である高分子水性液の場合には上記過冷却による凍結は難しい。又、乾燥させる試料の厚みが15mmないし70mmのものを凍結する場合には、上記液体窒素等を用いても、試料に温度勾配が生じ表面から徐々に凍結して行く為に氷結晶が大きくなり、内層に進むに従って氷の成長方向が試料の厚み方向に対して直角方向に成長するものが多くなり、乾燥して得られた成品は不均一なものとなってしまう。

上記高分子材料は水に溶解して水溶液とするか機械的に微細化して水に分散して水性分散液とするか、又は両者の混合液として使用できる。本明細書における水性液という用語は上記の全ての状態を包含するものとする。

本発明に於いては上記親水性高分子水性液の0.05～50%濃度好ましくは0.1～10%濃度のものを均一に分散し、これに界面活性剤を高分子材料の乾燥重量に対して0.1～100%好ましくは0.5～50%宛添加し、試料の厚み5～100mm好ましくは20～70mmになる様にトレイに流し込み、凍結温度、凍結速度に関係無く完全に凍結させた後凍結乾燥を行う事で試料の厚み方向に平行な、且つ孔径の揃った細孔を有する親水性高分子多孔体を得る事が出来る。

界面活性剤は、陽イオン型、陰イオン型、非イオン型、両性型いずれも可能であるが、用いる高分子材料の種類によりこれと凝集反応を起こさないものを選ぶ必要が有る。又、界面活性剤のHLB値は1.8～4.0いずれも良いが高分子材料及

び該水性懸濁液との親和性の点でHLB値2~20が好ましい。

界面活性剤の添加量は多孔体の細孔径を決定する上で重要である。添加量が0.5%以下、特に0.1%以下に於いては本発明の効果が現れない。又、50%以上特に100%以上では高分子多孔体本来の性質を損ねてしまう。上記界面活性剤の添加量範囲内に於いては添加量が多い程孔径は小さく、且つ均一になる。又、この細孔径は高材料に亀裂が起りやすいという利点もある。分子水性液の濃度にも影響を受け、濃度が高い程細孔径の小さな緻密な多孔体となる。

高分子水性液の濃度は0.05%以下では組織が粗すぎて吸水した時、形を保てなくなり、50%以上では粘度が高い為にトレーに広げるのに現実的でない。

トレーに流し込む試料の厚みは、1回の凍結乾燥により得られる高分子多孔体の量と凍結乾燥に要する乾燥時間とのバランスにより決められるべきであり、実用上20~70mmが良い。

以下実施例により更に詳細に説明するが、本発

孔径40~70 $\mu$ mの細孔が厚み方向に長く揃った多孔体を得られた。

3) アルカリ法ゼラチン粉末を水に分散させ加熱溶解し10%の濃度の水溶液を調整し、これにゼラチンの乾燥重量に対して2%のHLB値4の非イオン界面活性剤を添加し、均一に混合後脱泡した。得られた液を試料厚50mmになる様にトレーに流し込み凍結乾燥機を用いて通常の凍結を行った後乾燥した。

得られた多孔体は細孔径50~100 $\mu$ mの細孔が厚み方向に長く、且つ均一に分布していた。

明を限定するものではない。

#### 実施例

1) 市販のメチルセルロース4000CPSを水に分散させ一端加熱し、冷却後均一に溶かし濃度3%としたものに、メチルセルロースの乾燥重量に対し5%のHLB値8の非イオン界面活性剤を添加し、均一に混合し、脱泡した。この液を試料厚30mmになる様にトレーに入れ、凍結乾燥機を用いて通常の凍結を行った後乾燥した。

得られた多孔体は顕微鏡により観察すると細孔径50~100 $\mu$ mの細孔が厚み方向に長く生成され、且つ均一に分布するものであった。又、凍結面に近い部分すなわち多孔体の下表面(トレーとの接触面)と、遠い部分すなわち内層ないし上面との差は殆ど見られなかった。

2) アルギン酸ナトリウムの0.5%水溶液を調整し、これにアルギン酸ナトリウムの乾燥重量に対して50%のHLB値18の陰イオン界面活性剤を添加し、均一に混合し、脱泡した。実施例1)と同様の方法で凍結乾燥を行ったところ、細

**DERWENT-ACC-NO:** 1989-058211

**DERWENT-WEEK:** 198908

*COPYRIGHT 2009 DERWENT INFORMATION LTD*

**TITLE:** Hydrophilic porous polymer prepn.  
by freeze-drying aq. soln. of  
hydrophilic polymer contg.  
surfactant

**INVENTOR:** FUJIMOTO T; HAYADE T

**PATENT-ASSIGNEE:** NIPPI COLLAGEN KOGY  
[NICON]

**PRIORITY-DATA:** 1987JP-166603 (July 3, 1987)

**PATENT-FAMILY:**

<b>PUB-NO</b>	<b>PUB-DATE</b>	<b>LANGUAGE</b>
JP 01011141 A	January 13, 1989	JA

**APPLICATION-DATA:**

<b>PUB-NO</b>	<b>APPL- DESCRIPTOR</b>	<b>APPL- NO</b>	<b>APPL- DATE</b>
JP 01011141A	N/A	1987JP- 166603	July 3, 1987

## **INT-CL-CURRENT:**

### **TYPE**

CIPP

CIPS

### **IPC DATE**

B29C67/20 20060101

C08J9/28 20060101

**ABSTRACTED-PUB-NO:** JP 01011141 A

## **BASIC-ABSTRACT:**

In the prepn. of porous material using hydrous soln. of hydrophilic polymer by freeze-drying, surfactant is added to the hydrous soln. and then freeze-drying is carried out.

The hydrophilic polymer material includes casein, gelatin, collagen, albumin, fibroin, cellulose, starch, agar, sodium carboxy methyl cellulose, methyl cellulose, polyvinyl alcohol, polyacrylic acid, polyacrylamide, etc. The polymer is dispersed in water to a concn. of 0.05 to 50%. The surfactant includes nonionic, cationic, anionic and amphoteric types. Surfactant is used in amt. 0.5-100%.

**USE/ADVANTAGE** - Polymer material having homogeneous pore size and pore distribution can be obtd. The material can be used as filter material for tobacco filters, etc.

**TITLE-TERMS:** HYDROPHILIC POROUS POLYMER  
PREPARATION FREEZE DRY  
AQUEOUS SOLUTION CONTAIN  
SURFACTANT

**DERWENT-CLASS:** A18 A94

**CPI-CODES:** A08-S07; A09-A; A11-B06D; A12-H04;  
A12-S04A1;

**UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-** ; 1740U  
**NUMBERS:**

**POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-**  
**SERIALS:**

**Key Serials:** 0214 0229 0231 0409 0619 1982 1986  
1989 2001 2007 2271 2318 2449 2509  
2536 2653 2702 3198 3202 3216 3250  
3256

**Multipunch Codes:** 03- 04- 074 075 076 086 231 24- 240  
244 245 252 253 256 259 316 318 32-  
351 398 448 491 50& 52& 532 533  
535 540 56& 57- 575 58& 595 666 688

**SECONDARY-ACC-NO:**

**CPI Secondary Accession Numbers:** 1989-025907